


MANUFACTURING METHOD OF TONER**Publication number:** JP2002108013 (A)**Publication date:** 2002-04-10**Inventor(s):** FUJINO TAKEO; SATO KAZUHIRO; FUNAKURA SEIJI**Applicant(s):** NIPPON ZEON CO**Classification:****- International:** G03G9/087; C08F6/10; G03G9/087; C08F6/00;
(IPC1-7): G03G9/087; C08F6/10**- European:****Application number:** JP20000298427 20000929**Priority number(s):** JP20000298427 20000929**Also published as:** JP4092527 (B2)**Abstract of JP 2002108013 (A)**

PROBLEM TO BE SOLVED: To offer the manufacturing method of polymerized toner making residual polymerizing property monomer minimized, in getting high productivity to be realized, without lowering performance of the toner. **SOLUTION:** The polymerized toner is manufactured, at the time of treating polymer particles dispersed liquid obtained after suspension polymer by reduced pressure stripping method, in making fed heat quantity of reduced pressure stripping, increased from the feeding start time, and making volatile organic compound into distillate in company with water base medium.

Data supplied from the esp@cenet database — Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-108013

(P2002-108013A)

(43) 公開日 平成14年4月10日 (2002.4.10)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

データベース*(参考)

G 0 3 G 9/087

C 0 8 F 6/10

2 H 0 0 0

C 0 8 F 6/10

C 0 3 G 9/08

3 8 4

4 J 1 0 0

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願2000-298427 (P2000-298427)

(22) 出願日 平成12年9月29日 (2000.9.29)

(71) 出願人 000229117

日本ゼオン株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目6番1号

(72) 発明者 藤野 竹生

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 佐藤 一宏

神奈川県川崎市川崎区夜光一丁目2番1号

日本ゼオン株式会社総合開発センター内

(72) 発明者 船倉 成二

山口県徳山市那智町2番1号 日本ゼオン

株式会社徳山工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 トナーの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 高い生産性を可能にし、且つトナーの性能を損なわずに残留重合性単量体の少ない重合法トナーの製造方法を提供する。

【解決手段】 懸濁重合後に得られる重合体粒子分散液を減圧ストリッピング法で処理するに当り、減圧ストリッピングの供給熱量を、供給開始より増加させて、水系媒体とともに揮発性有機化合物を留去して、重合法トナーを製造する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも重合性単量体を含有する重合性単量体組成物を水系媒体中で重合し、次に供給熱量を段階的または連続的に増加させて減圧ストリッピングを行い、揮発性有機化合物を留去することを特徴とする重合法トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子写真の現像に用いられるトナーの製造方法に関し、更に詳しくは、製造時に発泡や凝集物の発生が少なく、また、残留重合性単量体が少なく、環境安全性に優れた電子写真用トナーの製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に電子写真用トナーは、結着樹脂を着色剤、帯電制御剤、離型剤などと混練、粉碎、分級して得られる粉碎法トナーと、重合性単量体、着色剤、帯電制御剤、離型剤等の混合物を懸濁重合、乳化重合、分散重合などの方法で重合した粒子として得られる重合法トナーに大別される。何れの手法でも重合工程で完全に重合性単量体を反応させることは困難であり、僅少の未反応重合性単量体がトナー中に残留してしまう。重合性単量体の残留したトナーを静電画像形成装置で使用すると、画像定着時の加熱等により残留重合性単量体がトナー中から揮発して作業環境を悪化させたり、不快な臭気を発生させる。また、残留重合性単量体の多い電子写真用トナーは、保存中にブロッキングが発生しやすい、画像定着時にオフセットしやすい、静電画像現像装置の部材上にフィルミングしやすいなどの問題がある。粉碎法トナーの場合は、結着樹脂の製造段階で残留重合性単量体を除去するため、着色剤、帯電制御剤、離型剤などの影響を受けることがなく、残留重合性単量体低減は比較的容易である。一方、重合法トナーでは、着色剤、帯電制御剤、離型剤などを含んだ樹脂から残留重合性単量体を除去しなければならないが、重合性単量体はこれらの成分に吸着され易く、結着樹脂のみからの場合に比較して、残留重合性単量体の低減が困難である。近年、特に市場要求の高まっている低温での定着が可能な重合法トナー（低温定着トナー）において、凝集を防止しつつ残留重合性単量体を低減することは著しく困難である。

【0003】重合法トナーの重合反応後の一般的な工程には、洗浄工程、脱水工程及び乾燥工程がある。重合法トナーの残留重合性単量体を減らすために、こうした重合反応工程後の工程で残留重合性単量体除去処理をすることが多く検討されている。例えば、（１）乾燥工程後の重合法トナーを処理する方法、（２）脱水工程後、乾燥工程前の重合法トナーを処理する方法、（３）脱水工程前の分散液中にある重合法トナーを処理する方法が知られている。

【0004】（１）の方法として、減圧加熱処理する方

法（特開平７－９２７３６号公報）がある。しかし、乾燥したトナーを加熱処理すると、トナーが熱により凝集する傾向にあり、特に連続高速印字に適していると言われる低温定着トナーにおいてはこの傾向が大きな問題となる。これは低温での定着を実現させるため、一般に結着樹脂成分をはじめとするトナー成分としてＴｇや融点の低いものを用いてトナーを製造するため、製造工程での熱によってこれらの成分が柔らかくなり、凝集することに起因している。従って、この方法は低温定着トナーにおいては実用的ではない。

【0005】（２）の方法として、気体を注入しながら真空乾燥を行う方法が提案されている（特開平１０－２０７１２２号公報）が、当該公報の実施例によれば、この方法でも残留重合性単量体は、着色剤などに吸着され、約１００ppmまでしか除去されていない。また、脱水後の処理であるため、前述した（１）の場合と同様、低温定着トナーの製造に際しては、トナー粒子の凝集が懸念される。

【0006】（３）の方法としては、分散液に飽和蒸気を吹き込むこと（特開平５－１００４８５号公報）が提案され、この方法によれば残留重合性単量体量は７０ppm程度まで低減されると記載されている（実施例）。しかし、この方法では、飽和蒸気がトナー粒子と接触した際のせん断力によって粒子が凝集しやすく、スケールや凝集塊が増大する傾向にある。このため、必ずしも高い流動性のトナーを得ることができなかった。特にトナー粒径が小さくなるほど流動性が下がる傾向にあり、トナーの凝集は流動性にとって重大な問題となる。このほか、特開平５－６６６１３号公報においては、重合反応終了後の重合体粒子の水系分散液に水系媒体を添加しつつ、水系媒体を留去する方法が提案されているが、実際、どの程度の残留重合性単量体がトナー中に含まれているのかの確認はされていない。重合性単量体は水にも若干溶解するため、重合性単量体が接触する水の量が少なければ、重合体粒子から水に移行する重合性単量体の量も少なくなる。従って、当該公報で提案されたような徐々に水を添加する方法では、重合体粒子からの残留重合性単量体の溶出効率さはほど高くない。すなわち大量生産に際して、この方法を採用しても極めて高い生産性は期待できない。当該公報で示された残留重合性単量体除去に際しての温度条件は、トナーの吸熱ピークのピークトップ温度以上の温度に加熱することと記載され、具体的には減圧下で１５０℃に加熱している（実施例）。この温度条件は水の沸点を遙かに超えているため、添加した水系媒体の除去は容易である。しかしながら、こうした過酷な条件は、装置内壁へのトナーの付着や凝固を招き、特に低温定着トナーのような低軟化点物質を含み、結着樹脂自体のガラス転移温度（Ｔｇ）が低いトナーではこの傾向がますます高くなってしまう。

【0007】このように、従来から重合法トナーにおい

て、重合後の処理による残留重合性単量体の低減手法が種々検討されているものの、昨今の残留重合性単量体濃度 100ppm 以下という厳しい環境安全性に対する要求に応えることは困難であり、特に低温定着トナーの工業生産にも適した残留重合性単量体の低減方法は見いだされていなかった。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、高い生産性を可能にし、且つトナーの性能を損なわずに残留重合性単量体の少ない重合法トナーの製造方法を提供することにある。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記目的を達成すべく鋭意検討した結果、重合終了後の重合体粒子の水系分散液を減圧ストリッピングする際、供給する熱量を制御することによって、上記目的を達成できることを見だし、この知見によって、本発明を完成するに至った。かくして本発明によれば、少なくとも重合性単量体を含有する重合性単量体組成物を水系媒体中で重合し、次に供給熱量を段階的にまたは連続的に増加させて減圧ストリッピングを行い、揮発性有機化合物を留去することを特徴とする重合法トナーの製造方法が提供される。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、本発明について詳述する。本発明で使用する重合性単量体組成物には、少なくとも重合性単量体を含有する。

【0011】重合性単量体として、モノビニル系単量体、架橋性単量体及びマクロモノマー等を挙げることができる。この重合性単量体が重合され、重合体粒子中の結着樹脂成分となる。モノビニル系単量体の具体例としては、スチレン、4-メチルスチレン、 α -メチルスチレン等のスチレン系単量体；アクリル酸、メタクリル酸などの不飽和カルボン酸単量体；アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル、アクリル酸2-エチルヘキシル、アクリル酸ジメチルアミノエチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸プロピル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸2-エチルヘキシル、メタクリル酸ジメチルアミノエチルなどの不飽和カルボン酸エステル単量体；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、アクリルアミド、メタクリルアミド等の不飽和カルボン酸の誘導体；エチレン、プロピレン、ブチレン等のエチレン性不飽和モノオレフィン；塩化ビニル、塩化ビニリデン、フッ化ビニル等のハロゲン化ビニル単量体；

【0012】酢酸ビニル、アロピオン酸ビニル等のビニルエステル；ビニルメチルエーテル、ビニルエチルエーテル等のビニルエーテル；ビニルメチルケトン、メチルイソプロピルケトン等のビニルケトン系単量体；2-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、N-ビニルピロ

リドン等の含窒素ビニル単量体；等のモノビニル系単量体が挙げられる。これらのモノビニル系単量体は、単独で用いてもよいし、複数の単量体を組み合わせて用いてもよい。これらのモノビニル系単量体のうち、スチレン系単量体、不飽和カルボン酸単量体、不飽和カルボン酸エステル、不飽和カルボン酸の誘導体などが好ましく、特にスチレン系単量体とエチレン性不飽和カルボン酸エステルが好適に用いられる。

【0013】これらのモノビニル系単量体とともに任意の架橋性モノマーを用いると、定着性、特にオフセット性が向上する。架橋性モノマーとしては、例えば、ジビニルベンゼン、ジビニルナフタレン、及びこれらの誘導体等の芳香族ジビニル化合物；エチレングリコールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート等の多官能エチレン性不飽和カルボン酸エステル；N,N-ジビニルアニリン、ジビニルエーテル；3個以上のビニル基を有する化合物；等を挙げることができる。これらの架橋性モノマーは、それぞれ単独で、あるいは2種以上組み合わせて用いることができる。本発明では、架橋性モノマーを、モノビニル系単量体100重量部に対して、通常、0.05～5重量部、好ましくは0.1～2重量部の割合で用いることが望ましい。

【0014】本発明では、マクロモノマーをモノビニル系単量体とともに重合性単量体として使用することができる。マクロモノマーは、分子鎖の末端にビニル重合性官能基を有するもので、数平均分子量が、通常、1,000～30,000のオリゴマーまたはポリマーである。マクロモノマー分子鎖の末端に有するビニル重合性官能基としては、アクリロイル基、メタクリロイル基などを挙げることができ、共重合のしやすさの観点からメタクリロイル基が好適である。マクロモノマーの量は、モノビニル系単量体100重量部に対して、通常、0.01～10重量部、好適には0.03～5重量部、さらに好適には0.05～1重量部である。この範囲であれば保存性と定着性との良好なバランスが得られる。

【0015】重合性単量体組成物には、重合性単量体の他、着色剤、分子量調整剤、帯電制御剤、離型剤などの添加剤を含有することができる。

【0016】黒色着色剤として、カーボンブラック、ニグロシンベースの顔料類；コバルト、ニッケル、四酸化鉄、酸化鉄マンガ、酸化鉄亜鉛、酸化鉄ニッケル等の磁性粒子；などを挙げることができる。カーボンブラックを用いる場合、一次粒径が20～40nmであるものを用いると良好な画質が得られ、またトナーの環境への安全性も高まるので好ましい。カラートナー用着色剤としては、ネフトールイエロS、ハンザイエロG、C. I. ピグメントイエロ、C. I. バットイエロ、エオシンレーキ C. I. ピグメントレッド、C. I. ピグメントバイオレット、C. I. バットレッド、フタロシアニンブルー、C. I. ピグメントブルー、C. I.

バットブルー、C. I. アシッドブルー等が挙げられる。これら着色剤は、モノビニル系単量体100重量部に対して、通常、0.1~50重量部、好ましくは1~20重量部の割合で用いられる。

【0017】分子量調整剤としては、例えば、 α -ドデシルメルカプタン、 n -ドデシルメルカプタン、 n -オクチルメルカプタンなどのメルカプタン類；四塩化炭素、四臭化炭素などのハロゲン化炭化水素類；を例示することができる。これらの分子量調整剤は、重合開始前、あるいは、重合の途中で反応系に添加することができる。上記分子量調整剤は、モノビニル系単量体100重量部に対して、通常0.01~10重量部、好ましくは0.1~5重量部用いる。

【0018】帯電制御剤として、各種の正帯電性又は負帯電性の帯電制御剤を用いることが可能である。例えば、カルボキシル基または含窒素基を有する有機化合物の金属錯体、含金属染料、ニグロシン等が挙げられる。より具体的には、スピロブラックTRH（保土ヶ谷化学社製）、T-77（保土ヶ谷化学社製）、ボントロンS-34（オリエント化学社製）ボントロンE-84（オリエント化学社製）、ボントロンN-01（オリエント化学社製）、コピーブルー-PR（クラリアント社製）等の帯電制御剤および／または4級アンモニウム（塩）基含有共重合体、スルホン酸（塩）基含有共重合体等の帯電制御樹脂を用いることができる。上記帯電制御剤は、モノビニル系単量体100重量部に対して、通常0.01~10重量部、好ましくは0.03~8重量部用いる。

【0019】離型剤としては、例えば、低分子量ポリエチレン、低分子量ポリプロピレン、低分子量ポリブチレンなどの低分子量ポリオレフィンワックス類や分子末端酸化低分子量ポリプロピレン、分子末端をエポキシ基に置換した低分子量末端変性ポリプロピレンおよびこれらと低分子量ポリエチレンのブロックポリマー、分子末端酸化低分子量ポリエチレン、分子末端をエポキシ基に置換した低分子量ポリエチレンおよびこれらと低分子量ポリプロピレンのブロックポリマーなどの末端変性ポリオレフィンワックス類；キャンドリラ、カルナウバ、ライス、木ロウ、ホホバなどの植物系天然ワックス；パラフィン、マイクロクリスタリン、ペトロラクタムなどの石油系ワックス及びその変性ワックス；モンタン、セレシン、オゾケライト等の鉱物系ワックス；フィッシュアトロブッシュワックスなどの合成ワックス；ペンタエリスリトールテトラミリスレート、ペンタエリスリトールテトラパルミレートなどの多官能エステル化合物など1種あるいは2種以上が例示される。

【0020】これらのうち合成ワックス（特にフィッシュアトロブッシュワックス）、合成ポリオレフィン、低分子量ポリプロピレンワックス、マイクロクリスタリンワックスなどが好ましい。なかでも示差走査熱量計によ

り測定されるDSC曲線において、昇温時の吸熱ピーク温度が30~200℃、好ましくは50~180℃、60~160℃の範囲にあるものが、トナーとしての定着・剥離性バランスの面で特に好ましい。吸熱ピーク温度は、ASTM D3418-82によって測定された値である。上記離型剤は、モノビニル系単量体100重量部に対して、通常0.1~20重量部、好ましくは1~10重量部用いる。

【0021】本発明では、上記重合性単量体組成物を水系媒体中で重合する。重合は公知の方法を採用すればよく、乳化重合法、懸濁重合法、分散重合法等が挙げられるが、ドット再現性の良好な画質を与えるトナーを得る観点から、懸濁重合法を採用することが好ましい。また、重合性単量体の重合は、一段で行なってもよいし、二段階に分けて行なってもよい。例えば、二段階に分けて重合する方法では、(1)一段目に重合する単量体（コア用重合性単量体）と二段目に重合する単量体（シェル用重合性単量体）の組成を変えて、一段目の重合で低T_gのコアを形成させ、二段目の重合で高T_gの層（シェル）を形成させる方法、(2)一段目に単量体を重合させ粒子を形成させた後、任意の重合体成分を添加して当該粒子に重合体成分を吸着または固着させる方法などによって、コア・シェル型重合体粒子とする方法が、低温定着性と高温保存性のバランスの点からも好ましい。

【0022】重合開始剤としては、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩；4,4'-アゾビス（4-シアノ吉草酸）、2,2'-アゾビス（2-アミジノプロパン）二塩酸塩、2,2'-アゾビス-2-メチル-N-1,1'-ビス（ヒドロキシメチル）-2-ヒドロキシエチルプロピオアミド、2,2'-アゾビス（2,4-ジメチルバレロニトリル）、2,2'-アゾビスイソブチロニトリル、1,1'-アゾビス（1-シクロヘキサンカルボニトリル）等のアゾ化合物；メチルエチルパーオキシド、ジ-*tert*-ブチルパーオキシド、アセチルパーオキシド、ジクミルパーオキシド、ラウロイルパーオキシド、ベンゾイルパーオキシド、*tert*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*tert*-ブチルパーオキシネオデカノエート、*tert*-ブチルパーオキシジカボネート、ジ-*tert*-ブチルパーオキシイソフタレート等の過酸化物類などを例示することができる。また、これら重合開始剤と還元剤とを組み合わせたレドックス開始剤を挙げることができる。このうち、使用される重合性単量体に可溶性油溶性の開始剤を選択することが好ましく、必要に応じて水溶性の開始剤をこれと併用することもできる。上記重合開始剤は、モノビニル系単量体100重量部に対して、通常0.1~20重量部、好ましくは0.3~15重量部、更に好ましくは0.5~10重量部用いる。

【0023】分散剤としては、硫酸バリウム、硫酸カルシウムなどの硫酸塩；炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウムなどの炭酸塩；リン酸カルシウムなどのリン酸塩；酸化アルミニウム、酸化チタン等の金属酸化物；などの金属化合物や、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、水酸化第二鉄等の金属水酸化物；ポリビニルアルコール、メチルセルロース、ゼラチン等の水溶性高分子；アニオン性界面活性剤、ノニオン性界面活性剤、両性界面活性剤等を挙げることができる。これらのうち、金属化合物、特に難水溶性の金属水酸化物のコロイドを含有する分散剤は、重合体粒子の粒径分布を狭くすることができ、画像の鮮明性が向上するので好適である。特に架橋性モノマーを共重合させなかった場合には、難水溶性金属水酸化物のコロイドを含有する分散剤が、減圧ストリッピング中の重合体粒子の分散安定性ならびに、トナーの定着性と保存性を改善するために好適である。

【0024】難水溶性金属水酸化物のコロイドを含有する分散剤は、その製法による制限はないが、水溶性多価金属化合物の水溶液のpHを7以上に調整することによって得られる難水溶性の金属水酸化物のコロイド、特に水溶性多価金属化合物と水酸化アルカリ金属塩との水相中の反応により生成する難水溶性の金属水酸化物のコロイドを用いることが好ましい。

【0025】難水溶性金属化合物のコロイドは、個数粒径分布D50（個数粒径分布の50%累積値）が0.5 μm 以下で、D90（個数粒径分布の90%累積値）が1 μm 以下であることが好ましい。コロイドの粒径が大きくなると重合の安定性が崩れ、またトナーの保存性が低下する。

【0026】分散剤は、モノビニル系単量体100重量部に対して、通常、0.1～20重量部、好ましくは0.3～10重量部の割合で使用する。この割合が少ないと、得られるトナーの粒径が大きくなって所望の粒径分布を有するトナーを得ることが困難になる上、十分な重合安定性や減圧ストリッピング中の分散安定性を得ることが困難となり、凝集物が生成し易くなる。逆に、この割合が多いとトナー粒径が小さくなって所望の粒径分布を有するトナーを得ることが困難になるので好ましくない。

【0027】本発明においては、前述した方法によって重合して重合体粒子の水系分散液を得、次に行う減圧ストリッピングの供給熱量を、段階的または連続的に増加させて、水系媒体とともに残留重合性単量体、残留重合開始剤等の揮発性有機化合物を留去する。その際、重合体粒子の分散液に新たに水系媒体を添加することができる。分散液を減圧条件下でストリッピング処理することで、重合体粒子の水系分散液中の水系媒体、及び残留重合性単量体などの揮発性有機化合物を低減できる。本発明の減圧ストリッピング処理は、通常減圧された蒸発器

内で行う。また本発明における減圧ストリッピング処理では、揮発性有機化合物は気体となるため、通常蒸発器から外部へ気体が排出されることになる。水系媒体を添加する場合、その量は、分散液に対して、通常1～200体積%、好ましくは5～100体積%である。これが少ないと、留去による分散液の濃度上昇によって凝集物の発生や容器内面への付着が処理早期に発生することがあり、逆に多いと、ストリッピング処理後の洗浄・汙過等の工程を生産性良く実施するための分散液量とするために多量の水系媒体の留去が必要となり、かえってストリッピング処理の効率が低下することがある。

【0028】減圧ストリッピング処理に際しては、重合体分散液を蒸発器上部より下部に向けて、重合体分散液の少なくとも一部を噴出させる操作（以下、フラッシングという）を繰り返しながら蒸発器内に加熱気体を吹込むのが、液面発泡を抑制しながら揮発性有機化合物の蒸発が効率的に行われる点で好ましい。この操作を行うと、加熱気体の吹込みによって起こる蒸発に伴う液面発泡を、蒸発器上部から液面へのフラッシングによって機械的に抑制する効果が得られる。

【0029】減圧ストリッピング処理では、水系媒体及び揮発性有機化合物の蒸発、回収によって、系内の重合体分散液の濃縮が同時に行われる。

【0030】重合体粒子を含む水系分散液の減圧ストリッピング処理において、一般的に処理初期の段階では分散媒中に溶出した揮発性有機化合物が分散媒とともに気液平衡支配下で高い速度で除去され、処理後期では重合体粒子中から水系媒体中への揮発性有機化合物の溶出が律速となり除去速度が低下する。本発明においては減圧ストリッピングの供給熱量を、段階的または連続的に増加させる。供給熱量を増加させることによって、ストリッピング処理初期において揮発性有機化合物の除去速度を抑制することが可能になり、水系媒体の発泡を少なくすることができ、それにより、凝集物の発生と前記気液平衡支配下での除去効率の低下防止とを両立させることが可能となる。

【0031】減圧ストリッピング処理初期の重合体粒子1kg当たりの供給熱量は、通常5～50kcal/hr、好ましくは10～40kcal/hrである。処理初期時間は、処理開始から、通常0.1～5時間、好ましくは0.5～4時間とすることが望ましい。ここで、減圧ストリッピング処理の開始時は、処理を行う所定温度にした後、蒸発器内が飽和水蒸気圧に達した時をいう。供給熱量が少ないと、処理中の発泡はないものの揮発性有機化合物の除去速度が遅くなり効率的な処理ができなくなることがあり、逆に多いと、液面からの発泡抑制が困難になることがある。上記供給熱量での処理時間が短いと、液面からの発泡抑制が困難になることがあり、逆に長いと、揮発性有機化合物の除去速度が遅くなり効率的な処理ができなくなることがある。また、減圧

ストリッピング処理後期の重合体粒子1kg当たりの供給熱量は、通常20~200kcal/hr、好ましくは30~100kcal/hrとすることが望ましい。これが少ないと、揮発性有機化合物の除去速度が遅くなり効率的な処理ができなくなることがあり、逆に多いと、蒸発量が多くなり液面からの発泡抑制が困難になることがある。

【0032】供給熱量を増加させる方法としては、熱媒循環用ジャケットを設けた蒸発器を用いる方法、熱交換器を内部に設けた蒸発器を用いる方法、外部熱交換器を接続した蒸発器を用いる方法、蒸発器内に加熱気体を吹込む方法等が挙げられ、またはこれらの方法の組合せによって行うこともできる。これらの方法のうち、外部熱交換器を接続した蒸発器を用いる方法と蒸発器内に加熱気体を吹込む方法との組合せが、除去効率と発泡抑制を両立させる面で好ましい。外部熱交換機を接続した蒸発器を用いる場合、当該蒸発器内の重合体分散液はポンプ等で外部熱交換器に送液され、減圧にした蒸発器にフラッシングする。

【0033】外部熱交換器を使用する際、加熱後の重合体分散液温度は、蒸発器内の重合体分散液温度に比較して高く設定するのがよく、温度差は通常0~50℃、好ましくは0~20℃である。温度差を設けるために、加熱後のスラリー温度を高くし過ぎると、循環時や蒸発器内への噴出時の不安定化により凝集が発生しやすくなる。一方、加熱後のスラリー温度を低くして温度差を大きくすると蒸発器内のスラリー温度を低くする必要があり、除去効率を著しく低下させる。外部熱交換器の形式は特に限定されるものではないが、重合体分散液の加熱や循環時の不安定化による凝集等を抑制するためには、加熱時の接触面積が大きく、熱媒温度が低くても効率的に加熱可能なプレート型熱交換器が好適である。

【0034】減圧ストリッピング時の重合体粒子の水系分散液の温度(℃)は、分散液温度 T_s (℃)と当該重合体粒子のガラス転移温度 T_g (℃)の関係が、通常 $T_g \leq T_s < 100^\circ\text{C}$ 、好ましくは $T_g \leq T_s \leq 90^\circ\text{C}$ 、より好ましくは $T_g + 5^\circ\text{C} \leq T_s \leq 85^\circ\text{C}$ でほぼ一定となるようにするのが望ましい。 T_s が T_g よりも低いと蒸発が少なくなる上、重合体粒子中での揮発性有機化合物の移動が極端に遅くなるため、揮発性有機化合物の除去速度が著しく低下する。この観点から T_s は T_g より5℃以上高く設定するのが望ましい。また、 T_s が100℃より高いと熱により重合体粒子の分散安定性が低下して処理中に凝集物、蒸発器缶壁や攪拌機へのスケール付着が増大する。もちろん外部熱交換機を使用する場合、フラッシングを繰り返す中で重合体分散液が徐々に加熱されて前述の温度に達してもよいし、あらかじめ重合体粒子の水系分散液の温度を前述の温度にしてからフラッシングさせてもよい。なお、重合性単量体の重合によって生成する結着樹脂の T_g が2点以上ある場合、一

番低い T_g を基準とする。ここで T_g は、示差走査熱量計(DSC)によって測定される値である。

【0035】重合体粒子の水系分散液には、重合時に使用した分散剤が存在しているが、減圧ストリッピング処理中の分散安定性を維持するために、さらに分散剤を追加してもよい。減圧ストリッピング処理の終了は、重合体粒子中の残留重合性単量体が所望の量になった時点である。具体的には、印字中の臭気等の観点から、乾燥後の重合体粒子中の残留重合性単量体量が80ppm以下、好ましくは70ppm以下となるよう、減圧ストリッピング処理後の重合体粒子中の残留重合性単量体量を100ppm以下にする。また、上記残留重合性単量体の量をストリッピング処理数時間毎に測定し、処理時間(x)対残留モノマー量(y)をプロットして、yを対数とする片対数グラフから指数近似式 $y = a \cdot e^{-bx}$ を得、それを用いて下式より残留重合性単量体低減速度 R_s (%/hr)を算出した。

$$R_s = 100 \cdot (1 - e^{-b})$$

残留重合性単量体低減速度 R_s は、10%/hr以上であることが好ましい。この値が小さいと、残留重合性単量体の除去速度が遅くなり効率的な処理ができなくなることがある。

【0036】蒸発器内の圧力は処理温度と分散媒(通常は水)の蒸気圧の関係で決定されるが、本発明においては、ゲージ圧で-30~-90kPaの範囲が好適である。高過ぎる圧力では重合体水系分散液をかなり高温に加熱することになるため、熱交換器部分での水系分散液中の重合体粒子の分散安定性が低下し、処理中に凝集物や蒸発器壁へのスケール付着が増大する。また、低過ぎる圧力では処理温度における分散媒の蒸気圧に対して圧力が低くなるので気液平衡が一気に気体側に移行して、蒸発器中の水系分散液内部から分散媒やその他の揮発成分の沸騰が始まり、発泡が著しくなる等、安定な処理が困難になる。

【0037】更に本発明においては、水系分散液中の重合体粒子と分散媒体の界面更新を促進して揮発性有機化合物の蒸発を促すため、系の温度や圧力のバランスを不安定化させない範囲で、蒸発器内の液相に気体を吹込みながら減圧ストリッピング処理することができる。吹込む気体は特に限定されるものではなく、水蒸気、乾燥空気、窒素、アルゴン、ヘリウム、二酸化炭素等が挙げられる。これらのうち、不燃性気体であることが好ましい。また、上記気体を吹込む際、重合体粒子の凝集防止の意味から、気体の温度は100℃以下の温度が好ましい。

【0038】本発明においては、減圧ストリッピング処理の後、必要に応じて粒子を凝集させて粒径を肥大化させ、次いで、通常の脱水、洗浄、乾燥処理を行なって重合体の乾燥粒子(トナー)を得る。得られた粒子の残留重合性単量体は80ppm以下、好ましくは70ppm

以下である。

【0039】本発明の製造方法で得られる好ましい重合合法トナーは、流動性が55%以上、好ましくは60%以上の実質的に球形のトナーであり、上述した懸濁重合合法により得ることができる。また、本発明の実質的に球形のトナーは、体積平均粒径(d_v)が3~15 μm 、好ましくは5~10 μm であり、体積平均粒径と個数平均粒径(d_n)の比(d_v/d_n)が1~1.4、好ましくは1~1.3であり、粒子の絶対最大長を直径とした円の面積(S_c)を粒子の実質投影面積(S_r)で割った値(S_c/S_r)が1~1.3の範囲であり、かつBET比表面積(A) [m^2/g]、個数平均粒径(d_p) [μm]および真比重(D)の積($A \times d_n \times D$)が5~10の範囲のものであるのが望ましい。特に好ましい重合合法トナーは、120℃での熔融粘度が10万ボイズ以下、好ましくは0.1~10万ボイズ、より好ましくは1~8万ボイズである。粘度測定はフローテスターを用いて測定すればよい。このような熔融粘度を持つトナーによれば高速での印刷によっても高画質が実現する。

【0040】コア層と、これを被覆するコア層を構成する重合体のガラス転移温度より高いガラス転移温度を持つ重合体からなるシェル層を有する、コアシェル構造の重合体粒子(カプセルトナー)は保存性の点で好ましい。さらに本発明の重合合法トナーを外添処理に付し、重合体粒子(トナー粒子)の表面に添加剤(以下、外添剤という)を付着、埋設等させることによって、粒子の帯電性、流動性、保存安定性などを調整することができる。外添剤としては、無機粒子、有機樹脂粒子、好ましくはシリカ粒子、酸化チタン粒子、特に好ましくは疎水化処理されたシリカ粒子が挙げられる。外添剤を前記トナー粒子に付着させるには、通常、外添剤とトナー粒子とをヘンシェルミキサーなどの混合器に仕込み、攪拌すればよい。

【0041】

【実施例】本発明の製造方法を実施例を示しながら、さらに詳細に説明するが、本発明は以下の実施例のみに限定されるものではない。なお、部及び%は特に断りのない限り重量基準である。

【0042】本実施例において行った評価方法は以下のとおりである。

(液面発泡性)ストリッピング処理中の蒸発器内部の目視観察結果より、下記の基準で評価した。

○：分散液の液面上にほとんど泡の滞留が見られないか、若干の発泡層が形成されるにとどまっている安定な処理状態。

△：分散液の液面上に常時泡の滞留が見られ、泡先端が蒸発器上部の排気ノズルに到達しない範囲で変動している不安定な処理状態。

×：泡先端が蒸発器上部の排気ノズルに達するまで泡が

成長し、系内が不安定で連続処理が不可能な状態。

【0043】(粒径)重合体粒子(トナー粒子)の体積平均粒径(d_v)及び粒径分布即ち体積平均粒径と平均粒径(d_p)との比(d_v/d_p)はマルチサイザー(ベックマン・コールター社製)によりを測定した。このマルチサイザーによる測定は、アパーチャー径：100 μm 、媒体：イソトンII、濃度10%、測定粒子個数：100000個の条件で行った。

【0044】(ガラス転移温度)示差走査熱量計(セイコー電子工業社製：SSC5200)を用いてASTM D3418-97に準じて、トナー10mgを精秤し、これをアルミパン中に入れ、リファレンスとして空のアルミパンを用い、測定温度範囲：室温~150℃の間で、昇温速度10℃/minで常温常湿下で測定を行った。

【0045】(残留重合性単量体の量)ガスクロマトグラフィーにより、下記条件で下記方法により測定した。カラム：TC-WAX、0.25mm×30m) カラム温度：80℃

インジェクション温度：200℃

FID検出側温度：200℃

【0046】脱水処理後乾燥前の湿潤した重合体粒子または乾燥後のトナー3gを1mg単位まで精秤し、 n 、 n -ジメチルホルムアミド27gを加えて15分間攪拌した後、メタノール13gを加えて更に10分間攪拌してから静置して不溶分を沈澱させた。その後、上澄み液2 μl をガスクロマトグラフに注入して重合性単量体の残留を確認した。定量用標準試料は、各単量体の n 、 n -ジメチルホルムアミド/メタノール溶液とした。脱水後乾燥前の重合体粒子中の残留重合性単量体量は、湿潤した試料中の純固形分に対する比率として算出した。なお、純固形分は、①上記試料調整作業のために湿潤した重合体粒子を分取すると同時に、1gを1mg単位まで精秤し、②これを赤外ランプで約200℃、30分間加熱して得た固形分重量を精秤し、③乾燥前後の重量差から純固形分割合を算出し、④この割合を、残留重合性単量体重量測定のために用いた湿潤した重合体粒子重量に乗じて求めた。乾燥後のトナー粒子中の残留重合性単量体量は、当該トナー重量に対する比率として算出した。

【0047】(残留重合性単量体低減速度 R_s の算出方法)上記残留重合性単量体の量をストリッピング処理1時間毎に測定し、処理時間(x)対残留モノマール量(y)をプロットした。その結果、 y を対数とする片対数グラフとすることで x と y に直線の関係が得られた。このプロットを元に指数近似式 $y = a \cdot e^{-bx}$ を得、下式より残留重合性単量体低減速度 R_s (%/h)を算出した。

$$R_s = 100 \cdot (1 - e^{-b})$$

【0048】(臭気の評価)前述の画質評価において、印字紙出口付近での単量体の臭気を健康な5人で官能試

験を行い、以下の基準で評価した。

○：単量体の臭気を感じる人がいない

△：単量体の臭気を感じる人が1～2人いる

×：単量体の臭気を感じる人が3人以上いる

【0049】(実施例1) スチレン80.5部およびn-ブチルアクリレート19.5部からなるコア用重合性単量体(これらの単量体を共重合して得られた共重合体の $T_g=55^\circ\text{C}$)、ポリメタクリル酸エステルマクロモノマー(東亜合成化学工業社製、商品名「AA6」、 $T_g=94^\circ\text{C}$)0.3部、ジビニルベンゼン0.5部、t-ドデシルメルカプタン1.2部、カーボンブラック(三菱化学社製、商品名「#25B」)7部、帯電制御剤(保土ヶ谷化学社製、商品名「スピロンブラックTRH」)1部、離型剤(フィッシャートロプシュワックス、サザール社製、商品名「パラフrint H1」、吸熱ピーク温度: 100°C)2部を、メディア型湿式粉碎機を用いて湿式粉碎を行い、コア用重合性単量体組成物Aを得た。

【0050】他方、イオン交換水250部に塩化マグネシウム(水溶性多価金属塩)10.2部を溶解した水溶液に、イオン交換水50部に水酸化ナトリウム(水酸化アルカリ金属)6.2部を溶解した水溶液を攪拌下で徐々に添加して、水酸化マグネシウムコロイド(難水溶性の金属水酸化物コロイド)分散液Aを調製した。生成した上記コロイドの粒径分布をマイクロトラック粒径分布測定器(日機装社製)で測定したところ、粒径は、D50(個数粒径分布の50%累積値)が $0.35\mu\text{m}$ で、D90(個数粒径分布の90%累積値)が $0.84\mu\text{m}$ であった。このマイクロトラック粒径分布測定器による測定においては、測定レンジ= $0.12\sim704\mu\text{m}$ 、測定時間=30秒、媒体=イオン交換水の条件で行った。

【0051】一方、メチルメタクリレート($T_g=105^\circ\text{C}$)3部と水100部を超音波乳化機にて微分散化処理して、シェル用重合性単量体の水分散液Aを得た。シェル用重合性単量体の液滴の粒径は、得られた液滴を1%ヘキサメタリン酸ナトリウム水溶液中に濃度3%で加え、マイクロトラック粒径分布測定器で測定したところ、D90が $1.6\mu\text{m}$ であった。

【0052】上記により得られた水酸化マグネシウムコロイド分散液Aに、コア用重合性単量体組成物Aを投入し、液滴が安定するまで攪拌し、そこに重合開始剤:t-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート(日本油脂社製、商品名「パーブチルO」)6部添加後、エバラムイルダーを用いて15,000rpmの回転数で30分間高剪断攪拌して、単量体混合物の液滴を造粒し

た。この造粒した単量体混合物の水分散液を、攪拌翼を装着した反応器に入れ、 85°C で重合反応を開始させ、重合転化率がほぼ100%に達した後、前記シェル用重合性単量体の水分散液Aに水溶性開始剤(和光純薬社製、商品名「VA-086」=2,2'-アゾビス(2-メチル-N-(2-ヒドロキシエチル)-プロピオンアミド))0.3部を溶解し、それを反応器に入れた。4時間重合を継続した後、反応を停止し、重合体粒子の水分散液を得た。

【0053】攪拌機付き蒸発器に、上記により得た重合体の水分散液を投入し、分散液を攪拌ならびに系内循環しながらプレート型外部熱交換機により 70°C まで加熱した。その後、蒸発器内をゲージ圧で -62kPa まで減圧にし、更に熱交換器から熱供給するとともに、蒸発器底部より液相に減圧スチームを供給して液温を 76°C としてストリッピング処理を開始した。処理開始から3時間までの熱交換器および減圧スチームからの供給熱量を重合体乾燥重量1kgあたり 36kcal/hr とし、その後の5時間の供給熱量を 55kcal/hr に増量して合計8時間ストリッピング処理を継続した。処理中は、供給熱量に見合う量の揮発性有機化合物及び分散媒体(水)を蒸発させて、系外に排出した。終了後、熱供給を停止して減圧を解き、分散液を 25°C まで冷却した。このストリッピング処理の間、1時間毎にサンプリングを行い、残留重合性単量体量を測定した。減圧ストリッピング後の重合体分散液中の凝集物量増大ならびに蒸発器内および熱交換器中へのスケールの付着は認められなかった。

【0054】上記により得たコア・シェル型重合体粒子の水分散液を、攪拌しながら、硫酸により洗浄(25°C 、10分間)して、系のpHを4.5以下にした。この水分散液を濾過し、連続式ベルトフィルター(住友重機械工業社製、商品名「イーグルフィルター」)を用いて脱水、洗浄し、固形分を濾過分離した。その後、乾燥機にて 45°C で10時間乾燥し、コア・シェル型重合体粒子を得た。乾燥機にて乾燥する前及び後の重合体粒子中の残留重合性単量体量を測定した。

【0055】上記により得られた重合体粒子100部に、疎水化処理した平均粒子径 14nm のシリカ(日本アエロジル社製、商品名「RX200」)0.8部を添加し、ヘンシェルミキサーを用いて混合して、電子写真用トナーとした。得られたトナーについて、評価を行った。測定結果、評価結果を表1に示す。

【0056】

【表1】

【表 1】

	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
(処理条件)						
タンク内液温 (°C)	76	76	76	76	76	76
加熱後液温 (°C)	80	80	78	78	76	78
タンク圧力 (kPa)	-62	-62	-62	-62	-62	-62
供給熱量① (kcal/hr·kg)	36	36	29	29	55	29
処理時間① (hr)	3	3	3	2	中断	12
供給熱量② (kcal/hr·kg)	55	43	36	36	—	—
処理時間② (hr)	5	7	8	10	—	—
(処理状況)						
液面発泡性	○	○	○	○	×	○
残留重合性単量体低減速度 (%/hr)	27	18	17	16	—	8
(トナー性状)						
D _v (μm)	7.5	7.4	7.5	7.5	7.6	7.5
D _v /D _p	1.30	1.30	1.31	1.30	1.33	1.31
T _g (°C)	55	55	55	55	55	54
乾燥後の残留重合性単量体量 (ppm)	45	45	64	55	250	125
定着時の臭気	○	○	○	○	×	×

【0057】(実施例2～4) 供給する熱量の制御を表1に示すように変更した以外は、実施例1と同様にして電子写真用トナーを製造した。

(比較例1) プレート熱交換器からの循環なしで減圧スチーム供給のみのストリッピング処理を実施した。スタート時の供給熱量を重合体乾燥重量1kgあたり55kcal/hrとした以外、実施例1と同様にしてストリッピング処理を行おうとしたが、液面発泡が激しく運転不可能であったため、熱供給を停止して減圧を解き、ストリッピング処理を中止し、分散液を25℃まで冷却した。減圧ストリッピング中の凝集物の増加ならびに蒸発器内および熱交換器中へのスケールの付着が見られた。その後、実施例1と同様にして電子写真用トナーを製造した。

(比較例2) 供給する熱量を表1に示すように変更した以外は、実施例1と同様にして電子写真用トナーを製造した。

【0058】表1の結果から、以下のことがわかる。本発明の方法によれば、実施例1～4に示した通り、ストリッピング処理をの液面発泡の問題なしに高い除去効率で行うことができ、残留重合性単量体が少なく定着時の臭気のないトナーを容易に得ることができる。一方、比較例1ではストリッピング処理中の発泡が激しいために連続処理が困難となり、結果として残留重合性単量体の除去が不十分で定着時の臭気に問題のあるトナーしか得られなかった。比較例2では発泡の問題はなかったものの、供給熱量が少ないため残留重合性単量体の除去が不十分で定着時の臭気に問題のあるトナーしか得られなかった。

【0059】

【発明の効果】本発明の製造方法で得られた電子写真用トナーを用いることにより、臭気などの環境への影響が少ない状態での連続高速印刷が実現される。

フロントページの続き

Fターム(参考) 2H005 AA01 AB06 CA04
 4J100 AA02P AA03P AA04P AB02P
 AC03P AC04P AE03P AG04P
 AJ02P AL03P AL04P AM02P
 AM15P CA01 GB02 GB05
 JA09

*** NOTICES ***

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A manufacturing method of polymerization process toner polymerizing a polymerization nature monomer composition which contains a polymerization nature monomer at least in a drainage system medium, making heat supply increase gradually or continuously next, performing decompression stripping, and distilling off a volatile organic compound.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]About the manufacturing method of the toner used for the development of electro photography, in more detail, this invention has little foaming and generating of an aggregate at the time of manufacture, and there are few remains polymerization nature monomers, and it relates to the manufacturing method of the toner for electro photography excellent in environment safety.

[0002]

[Description of the Prior Art]The pulverizing method toner generally produced by the toner for electro photography kneading [colorant, a charge controlling agent, a release agent, etc. and] binding resin, grinding, and classifying. Mixtures, such as a polymerization nature monomer, colorant, a charge controlling agent, and a release agent, are divided roughly into the polymerization process toner obtained as particles which polymerized by methods, such as suspension polymerization, an emulsion polymerization, and a distributed polymerization. It is difficult to make a polymerization nature monomer react thoroughly by a polymerization process by any technique, and a small unreacted polymerization nature monomer will remain in a toner. If the toner with which the polymerization nature monomer remained is used with an electrostatic picture forming device, a remains polymerization nature monomer volatilizes out of a toner with heating at the time of image fixing, etc., work environment will be worsened or an unpleasant bad smell will be generated. The toner for electro photography with many remains polymerization nature monomers has problems -- it is easy to carry out filming -- on the member of the electrostatic picture developer which is easy to offset at the time of the image fixing which blocking tends to generate during preservation. In order to remove a remains polymerization nature monomer by the manufacturing stage of binding resin in the case of a pulverizing method toner, it is not influenced by colorant, a charge controlling agent, a release agent, etc., and remains polymerization nature monomer reduction is comparatively easy. On the other hand, although a remains polymerization nature monomer must be removed from resin having contained colorant, a charge controlling agent, a release agent, etc. in polymerization process toner, these ingredients are easy to adsorb and reduction of a remains polymerization nature monomer is difficult for a polymerization nature monomer as compared with the case only from binding resin. In the polymerization process toner (low temperature fixing toner) in which fixing at low temperature especially with increasing market demand is possible in recent years, it is remarkably difficult to reduce a remains polymerization nature monomer, preventing condensation.

[0003]There are a washing process, a dehydration process, and a drying process in the general process after the polymerization reaction of polymerization process toner. In order to reduce the remains polymerization nature monomer of polymerization process toner, carrying out [many] a remains polymerization nature monomer solvent wiping removal at the process after such a polymerization reaction process are examined. For example, the method of processing the polymerization process toner after the method of processing the polymerization process toner after (1) drying process, and (2) dehydration processes, and in front of a drying process, and the

method of processing the polymerization process toner in the dispersion liquid in front of (3) dehydration processes are known.

[0004]The methods of (1) include the method (JP,7-92736,A) of carrying out heating under reduced pressure processing. However, if the dry toner is heat-treated, it will be in the tendency which a toner condenses with heat, and will become the problem that this tendency is big, in the low temperature fixing toner said to be suitable for especially continuation high speed printing. It originates in these ingredients becoming soft and condensing this with the heat in a manufacturing process, in order to realize fixing at low temperature and to manufacture a toner using what has Tg and the melting point low as toner components including a binding resin ingredient generally. Therefore, this method is not practical in low temperature fixing toner.

[0005]the method of performing vacuum drying is proposed as the method of (2), pouring in a gas — **** (JP,10-207122,A) — according to the example of the gazette concerned, also by this method, colorant etc. are adsorbed and the remains polymerization nature monomer is removed only to about 100 ppm. Since it is processing after drying, when manufacturing low temperature fixing toner, we are anxious about condensation of particle toner like the case of (1) mentioned above.

[0006]As the method of (3), it is proposed, and according to this method, it is indicated that the amount of remains polymerization nature monomers is reduced to about 70 ppm to blow a saturated vapor into dispersion liquid (JP,5-100485,A) (EXAMPLE). However, in this method, it is easy to condense particles according to the shearing force at the time of a saturated vapor contacting particle toner, and is in the tendency for a scale and an aggregate to increase. For this reason, a fluid high toner was not necessarily able to be obtained. Being in the tendency for mobility to fall, so that especially toner particle diameter becomes small, condensation of a toner poses a serious problem for mobility. In addition, in JP,5-66613,A, although the method of distilling off a drainage system medium is proposed adding a drainage system medium to the drainage system dispersion liquid of the polymer particle after the end of a polymerization reaction, the check of what remains polymerization nature monomer is contained in a toner is not actually carried out. If a polymerization nature monomer has little quantity of the water in which a polymerization nature monomer contacts in order to dissolve also in water a little, its quantity of the polymerization nature monomer which shifts to water from a polymer particle will also decrease. Therefore, in a method which was proposed in the gazette concerned and which adds water gradually, the elution efficiency of the remains polymerization nature monomer from a polymer particle is not so high. That is, when mass-producing, even if it adopts this method, very high productivity is not expectable. The temperature conditions for the remains polymerization nature monomer removal shown in the gazette concerned are indicated to warm to the temperature more than the peak top temperature of the endothermic peak of a toner, and are specifically warmed at 150 ** under decompression (EXAMPLE). Since these temperature conditions are over the boiling point of water you to be Haruka, removal of the added drainage system medium is easy. However, such a severe condition will cause the adhesion and coagulation of a toner to a device wall, and, in this tendency, the glass transition temperature (Tg) of binding resin itself will become increasingly high with a low toner including low softening point material like especially low temperature fixing toner.

[0007]Thus, although the reduction technique of the remains polymerization nature monomer by the processing after a polymerization is variously considered in polymerization process toner from the former, The reducing method of the remains polymerization nature monomer which is difficult for meeting the demand to severe environment safety called the amount of remains polymerization nature monomers of 100 ppm or less of these days, and was suitable also for especially the industrial production of low temperature fixing toner was not found out.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]The purpose of this invention is to provide the manufacturing method of polymerization process toner with few remains polymerization nature monomers, without making high productivity possible and spoiling the performance of a toner.

[0009]

[Means for Solving the Problem]As a result of this invention persons' inquiring wholeheartedly

that said purpose should be attained, when doing decompression stripping of the drainage system dispersion liquid of a polymer particle after an end of a polymerization, by controlling quantity of heat to supply, they find out that the above-mentioned purpose can be attained and came to complete this invention by this knowledge. In this way, according to this invention, polymerize a polymerization nature monomer composition which contains a polymerization nature monomer at least in a drainage system medium, next heat supply is made to increase gradually or continuously, decompression stripping is performed, and a manufacturing method of polymerization process toner distilling off a volatile organic compound is provided.

[0010]

[Embodiment of the Invention] Hereafter, this invention is explained in full detail. In the polymerization nature monomer composition used by this invention, a polymerization nature monomer is contained at least.

[0011] As a polymerization nature monomer, a monovinyl system monomer, a cross-linking monomer, a macro monomer, etc. can be mentioned. This polymerization nature monomer polymerizes and it becomes a binding resin ingredient in a polymer particle. As an example of a monovinyl system monomer, styrene, 4-methylstyrene, Styrene monomers, such as alpha-methylstyrene; Unsaturated carboxylic acid monomer; methyl acrylate, such as acrylic acid and methacrylic acid, Ethyl acrylate, acrylic acid propyl, butyl acrylate, 2-ethylhexyl acrylate, Acrylic acid dimethylaminoethyl, methyl methacrylate, ethyl methacrylate, Methacrylic acid propyl, butyl methacrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, Unsaturated-carboxylic-acid-ester monomers, such as dimethylaminoethyl methacrylate; Acrylonitrile, Ethylenic unsaturation monoolefins, such as derivative; ethylene of unsaturated carboxylic acid, such as a methacrylonitrile, acrylamide, and methacrylamide, propylene, and butylene; vinylic halide monomers, such as VCM/PVC, vinylidene chloride, vinyl, fluoridation;

[0012] Vinyl ester, such as vinyl acetate and vinyl propionate; Vinylmethyl ether, Vinyl ether, such as vinylethyl ether; monovinyl system monomers, such as nitrogen-containing vinyl monomer [such as vinyl ketone system monomer; 2-vinylpyridine, such as vinyl methyl ketone and methylisopropenyl ketone, 4-vinylpyridine, and N-vinyl pyrrolidone], are mentioned. These monovinyl system monomers may be used independently and may be used combining two or more monomers. The derivative of a styrene monomer, an unsaturated carboxylic acid monomer, unsaturated carboxylic acid ester, and unsaturated carboxylic acid, etc. are preferred among these monovinyl system monomers, and especially a styrene monomer and ethylenic-unsaturated-carboxylic-acid ester are used suitably.

[0013] If arbitrary cross-linking monomers are used with these monovinyl system monomers, fixability, especially offset nature will improve. As a cross-linking monomer, for example Divinylbenzene, divinyl naphthalene, And aromatic divinyl compounds, such as these derivatives; Ethylene glycol dimethacrylate, Polyfunctional ethylenic-unsaturated-carboxylic-acid ester, such as diethylene-glycol dimethacrylate; compound; etc. which have N,N-divinylaniline and a vinyl group beyond divinyl ether; 3 piece can be mentioned. These cross-linking monomers are independent, respectively, or can be combined two or more sorts and can be used. It is desirable to usually use a cross-linking monomer at a rate of 0.1 – the amount part of duplexes preferably 0.05 to 5 weight section to monovinyl system monomer 100 weight section in this invention.

[0014] In this invention, a macro monomer can be used as a polymerization nature monomer with a monovinyl system monomer. A macro monomer has a vinyl polymerization nature functional group at the end of a chain, and a number average molecular weight is usually oligomer or polymer of 1,000–30,000. As a vinyl polymerization nature functional group which it has at the end of a macro monomer chain, an acrylyl group, a methacryloyl group, etc. can be mentioned and a methacryloyl group is preferred from a viewpoint of the ease of carrying out of copolymerization. the quantity of a macro monomer receives monovinyl system monomer 100 weight section — usually — it is 0.05 to 1 weight section still more suitably 0.03 to 5 weight section suitably 0.01 to 10 weight section. If it is this range, the good balance of preservability and fixability will be obtained.

[0015] In a polymerization nature monomer composition, additive agents, such as colorant, a regulator, a charge controlling agent, a release agent, etc. besides a polymerization nature

monomer, can be contained.

[0016]As black colorant, magnetic particle [such as carbon black, the dyes-and-pigments; cobalt of the Nigrosine base, nickel, a tri-iron tetraoxide iron oxide manganese, iron oxide zinc, and iron oxide nickel,]; etc. can be mentioned. When using carbon black, since good image quality will be obtained and the safety to the environment of a toner will also increase if primary particle diameter uses what is 20-40 nm, it is desirable. As colorant for color toner, NEFUTORUIEROS, Hansa yellow G. C. I. pigment yellow, C.I. bat IERO, an eosine rake, C. I. pigment red, C.I. pigment violet, C.I. bat red, copper phthalocyanine blue, C.I. pigment blue, C.I. bat blue, C.I. acid blue, etc. are mentioned. These colorant is usually preferably used at a rate of one to 20 weight section 0.1 to 50 weight section to monovinyl system monomer 100 weight section.

[0017]As a regulator, halogenated hydrocarbon;, such as mercaptans; carbon tetrachlorides, such as t-dodecyl mercaptan, n-dodecyl mercaptan, and n-octyl mercaptan, and carbon tetrabromide, can be illustrated, for example. These regulators can be added to the system of reaction in the middle of a polymerization before a polymerization start. The above-mentioned regulator is usually **** for 0.1 - 5 weight sections preferably 0.01 to 10 weight section to monovinyl system monomer 100 weight section.

[0018]It is possible to use the charge controlling agent of various kinds of positive triboelectric charging or negative triboelectric charging as a charge controlling agent. For example, the metal complex of the organic compound which has a carboxyl group or a nitrogen-containing basis, metallized dye, Nigrosine, etc. are mentioned. More specifically SUPIRON black TRH (made by the Hodogaya chemicals company), T-77 (made by the Hodogaya chemicals company), BONTORON S-34 (made by Orient chemicals company) BONTORON E-84 (made by an Orient chemicals company), Electrification control resin, such as charge controlling agents, such as BONTORON N-01 (made by an Orient chemicals company) and copy blue PR (made by Clariant, LTD.), and/or the 4th class ammonium (salt) group content copolymer, and a sulfonic acid (salt) group content copolymer, can be used. The above-mentioned charge controlling agent is usually **** for 0.03 - 8 weight sections preferably 0.01 to 10 weight section to monovinyl system monomer 100 weight section.

[0019]As a release agent, for example Low molecular weight polyethylene, low molecular weight polypropylene, Low-molecular-weight polyolefine waxes, molecular terminal oxidation low molecular weight polypropylene, such as low-molecular-weight polybutylene, Low-molecular-weight terminal modified polypropylene and block polymer of these and low molecular weight polyethylene which replaced the molecular terminal by the epoxy group, Terminal-modified-polyolefin waxes which replaced molecular terminal oxidation low molecular weight polyethylene and a molecular terminal by the epoxy group, such as block polymer of low molecular weight polyethylene, and these and low molecular weight polypropylene; Candelilla, Vegetable system natural wax, such as carnauba, rice, haze wax, and a jojoba; Paraffin, A petroleum system wax and its denaturation waxes, such as micro crystalline and PETORO lactam; Montand, Synthetic waxes, such as mineral system wax; Fischer Tropsch waxes, such as a ceresin and ozocerite; one sort, such as polyfunctional ester compounds, such as pentaerythritol tetra Millis Tait and pentaerythritol tetra palmitate, or two sorts or more are illustrated.

[0020]A synthetic wax (especially the Fischer Tropsch wax), synthetic polyolefine, low-molecular-weight polypropylene wax, microcrystallin wax, etc. are [among these] preferred. What is 30-200 ** in endothermic peak temperature at the time of temperature up in the range of 50-180 ** and 60-160 ** preferably in the DSC curve measured with a differential scanning calorimeter especially is preferred especially in respect of the fixing-detachability balance as a toner. Endothermic peak temperature is the value measured by ASTM D3418-82. The above-mentioned release agent is usually **** for 1 - 10 weight sections preferably 0.1 to 20 weight section to monovinyl system monomer 100 weight section.

[0021]In this invention, the above-mentioned polymerization nature monomer composition is polymerized in a drainage system medium. Although the polymerization should just adopt a publicly known method and an emulsion polymerization method, a suspension polymerization method, the distributed polymerizing method, etc. are mentioned, it is preferred to adopt a suspension polymerization method from a viewpoint of obtaining the toner which gives dot

reproducibility good image quality. The polymerization of a polymerization nature monomer may be performed in one step, and it may carry out by dividing into two steps. the method of dividing into two steps and polymerizing — (1) — the presentation of the monomer (polymerization nature monomer for cores) which polymerizes in the first step, and the monomer (polymerization nature monomer for shell) which polymerizes in the second step, [change and] How to make the core of low Tg form by further polymerization, and to make the layer (shell) of high Tg form by the second step of polymerization, (2) After polymerizing a monomer in the first step and making particles form in it, the method of making it into a core shell type polymer particle by the method of adding arbitrary polymer components and making a polymer component adsorbing or adhering to the particles concerned etc. is preferred also from a point of the balance of low temperature fixability and high-temperature-preservation nature.

[0022]As a polymerization initiator, persulfate; 4,4'-azobis, such as potassium persulfate and ammonium persulfate (4-cyanovaleric acid), 2,2'-azobis (2-amidinopropane) dihydrochloride, 2,2'-azobis 2-methyl-N-1,1'-bis(hydroxymethyl)-2-hydroxyethyl PUROPIO amide, 2,2'-azobis (2,4-dimethylvaleronitrile), 2,2'-azobisisobutyronitrile, Azo compounds, such as 1,1'-azobis (1-cyclohexanecarbonitrile); Methyl ethyl peroxide, Di-t-butyl peroxide, acetyl peroxide, JIKUMIRU peroxide, Lauroyl peroxide, benzoyl peroxide, t-butylperoxy 2-ethylhexanoate, Peroxides, such as t-butylperoxy neodecanoate, t-butylperoxy perpivalate, di-isopropyl peroxy dicarbonate, and di-t-butyl peroxyisophthalate, can be illustrated. The redox initiator which combined these polymerization initiators and a reducing agent can be mentioned. Among these, it is preferred to choose an oil-soluble meltable initiator as the polymerization nature monomer used, and it can also use a water-soluble initiator together with this if needed. the above-mentioned polymerization initiator receives monovinyl system monomer 100 weight section — usually — 0.1 to 20 weight section — desirable — 0.3 to 15 weight section — further — desirable — **** for 0.5 - 10 weight sections.

[0023]As a dispersing agent, sulfate; barium carbonate, such as barium sulfate and calcium sulfate, Phosphates, such as carbonate; calcium phosphate, such as calcium carbonate and magnesium carbonate; An aluminum oxide, Metallic compounds, such as metallic-oxides [, such as titanium oxide,], and aluminium hydroxide, Water soluble polymers, such as metal hydroxide; polyvinyl alcohol, such as magnesium hydroxide and a ferric hydroxide, methyl cellulose, and gelatin; an anionic surface-active agent, a nonionic surface-active agent, an ampholytic surface active agent, etc. can be mentioned. Since the dispersing agent containing colloid of metallic compounds, especially metal hydroxide of difficulty water solubility can narrow particle size distribution of a polymer particle and its clear nature of a picture improves, it is [among these] preferred. When copolymerization especially of the cross-linking monomer is not carried out, the dispersing agent containing colloid of difficulty water solubility metal hydroxide is preferred in order to improve the dispersion stability of the polymer particle under decompression stripping, and the fixability of a toner and preservability.

[0024]The dispersing agent containing colloid of difficulty water solubility metal hydroxide, Colloid of the metal hydroxide of difficulty water solubility obtained by adjusting the pH of the solution of a water-soluble polyvalent metal compound to seven or more although there is no restriction by the process, It is preferred to use colloid of the metal hydroxide of difficulty water solubility especially generated by the reaction in the aqueous phase of a water-soluble polyvalent metal compound and hydroxylation alkali metal salt.

[0025]The number particle size distribution D50 (50% accumulated of number particle size distribution) is 0.5 micrometer or less, and, as for colloid of difficulty water soluble metallic compounds, it is preferred that D90 (90% accumulated of number particle size distribution) is 1 micrometer or less. If the particle diameter of colloid becomes large, the stability of a polymerization will collapse and the preservability of a toner will fall.

[0026]A dispersing agent is usually preferably used at a rate of 0.3 to 10 weight section 0.1 to 20 weight section to monovinyl system monomer 100 weight section. If there are few these rates, the particle diameter of the toner obtained will become large and it will become difficult to obtain the toner which has desired particle size distribution, and also it becomes difficult to acquire sufficient polymerization stability and the dispersion stability under decompression stripping, and

it becomes easy to generate an aggregate. On the contrary, since toner particle diameter will become small and it will become difficult to obtain the toner which has desired particle size distribution if there are many these rates, it is not desirable.

[0027]In this invention, polymerize by the method mentioned above, obtain the drainage system dispersion liquid of a polymer particle, the heat supply of decompression stripping performed to the next is made to increase gradually or continuously, and volatile organic compounds, such as a remains polymerization nature monomer and a remains polymerization initiator, are distilled off with a drainage system medium. In that case, a drainage system medium can newly be added to the dispersion liquid of a polymer particle. By carrying out stripping treatment of the dispersion liquid under decompression conditions, volatile organic compounds, such as a drainage system medium in the drainage system dispersion liquid of a polymer particle and a remains polymerization nature monomer, can be reduced. Decompression stripping treatment of this invention is performed within the usually decompressed evaporator. In the decompression stripping treatment in this invention, since a volatile organic compound serves as a gas, a gas will usually be discharged from an evaporator outside. when adding a drainage system medium, the quantity receives dispersion liquid — usually — one to 200 volume % — it is five to 100 volume % preferably. If conversely large [when this is small generating of an aggregate and adhesion in a container internal surface may occur by concentration rise of the dispersion liquid by distilling off at a processing early stage, and], In order to consider it as the amount of dispersion liquid for carrying out processes, such as washing, filtration, etc. after stripping treatment, with sufficient productivity, distilling off of a lot of drainage system media may be needed, and the efficiency of stripping treatment may fall on the contrary.

[0028]On the occasion of decompression stripping treatment, polymer dispersion liquid are turned below the evaporator upper part, While blowing heat gas into an evaporator, repeating operation (henceforth flashing) of making at least some polymer dispersion liquid blowing off controls oil-level foaming, it is desirable at the point that evaporation of a volatile organic compound is performed efficiently. If this operation is performed, the effect which controls mechanically oil-level foaming accompanying the evaporation which takes place by blowing in of heat gas by flashing from the evaporator upper part to an oil level will be acquired.

[0029]In decompression stripping treatment, concentration of the polymer dispersion liquid in a system is simultaneously performed by evaporation of a drainage system medium and a volatile organic compound, and recovery.

[0030]In the decompression stripping treatment of the drainage system dispersion liquid containing a polymer particle, the volatile organic compound generally eluted in carrier fluid in the stage in early stages of processing is removed at a high speed under vapor-liquid-equilibrium rule with carrier fluid, Elution of the volatile organic compound to the inside out of a polymer particle of a drainage system medium becomes rate-limiting in the second half of processing, and removing speed falls. The heat supply of decompression stripping is made to increase gradually or continuously in this invention. Become possible to control the removing speed of a volatile organic compound in the early stages of stripping treatment by making heat supply increase, it can lessen foaming of a drainage system medium, and it by that cause, It becomes possible to reconcile generating of an aggregate, and the prevention from a fall of the removal efficiency under said vapor-liquid-equilibrium rule.

[0031]The heat supply per 1 kg of polymer particles in early stages of decompression stripping treatment is usually 10 – 40 kcal/hr preferably five to 50 kcal/hr. As for processing initial time, it is desirable to usually consider it as 0.5 to 4 hours preferably from a processing start for 0.1 to 5 hours. Here, at the time of the start of decompression stripping treatment, after making it the prescribed temperature which processes, the time of the inside of an evaporator reaching saturation water vapor pressure is said. The removing speed of the volatile organic compound of what does not have foaming under processing when there is little heat supply becomes slow, efficient processing becomes impossible, and when conversely large, the foaming control from an oil level may become difficult. When the processing time in the above-mentioned heat supply is short, the foaming control from an oil level may become difficult, when conversely long, the removing speed of a volatile organic compound becomes slow, and efficient processing becomes

impossible. As for the heat supply per 1 kg of polymer particles in the second half of decompression stripping treatment, it is usually preferably desirable to consider it as 30 – 100 kcal/hr 20 to 200 kcal/hr. When this is small, the removing speed of a volatile organic compound becomes slow, efficient processing becomes impossible, when conversely large, an amount of evaporation may increase and the foaming control from an oil level may become difficult.

[0032]How to use the evaporator which formed the jacket for heat medium circulation as a method to which heat supply is made to increase, The method of using the evaporator which provided the heat exchanger in the inside, the method of using the evaporator which connected the external heat exchanger, the method of blowing heat gas into an evaporator, etc. are mentioned, or the combination of these methods can also perform. The combination of the method of using the evaporator which connected the external heat exchanger among these methods, and the method of blowing heat gas into an evaporator is preferred in the field which reconciles removal efficiency and foaming control. When using the evaporator which connected the external heat exchange mechanism, the liquid is sent by the external heat exchanger with a pump etc., and Flushing of the polymer dispersion liquid in the evaporator concerned is carried out to the evaporator made decompression.

[0033]When using an external heat exchanger, the polymer dispersion-liquid temperature after heating is good to set up highly as compared with the polymer dispersion-liquid temperature in an evaporator, and 0–50 ** of temperature gradients are usually 0–20 ** preferably. If slurry temperature after heating is made high too much in order to establish a temperature gradient, it will become easy to generate condensation by the destabilization at the time of circulation and jet into an evaporator. On the other hand, if slurry temperature after heating is made low and a temperature gradient is enlarged, it is necessary to make slurry temperature in an evaporator low, and removal efficiency will be reduced remarkably. In order to control heating of polymer dispersion liquid, the condensation by the destabilization at the time of circulation, etc., although the form in particular of an external heat exchanger is not limited, even if heating medium temperature is low, the plate type exchanger which can be heated is efficiently preferred [the touch area at the time of heating is large, and].

[0034]The temperature (**) of the drainage system dispersion liquid of the polymer particle at the time of decompression stripping, the relation between the dispersion-liquid temperature T_s (**) and the glass transition temperature T_g of the polymer particle concerned (**) — usually — $T_g \leq T_s < 100$ ** — desirable — $T_g \leq T_s \leq$ — it is desirable to make it become about 1 law at $T_g + 5$ ** $\leq T_s \leq 85$ ** more preferably 90 **. Since evaporation will decrease if T_s is lower than T_g , and also movement of the volatile organic compound in the inside of a polymer particle becomes extremely slow, the removing speed of a volatile organic compound falls remarkably. As for this viewpoint to T_s , it is more desirable than T_g to set up not less than 5 ** highly. If T_s is higher than 100 **, the dispersion stability of a polymer particle will fall with heat, and scaling to an aggregate, an evaporator can wall, or an agitator will increase during processing. When, using an external heat exchange mechanism, of course, flashing may be carried out, after polymer dispersion liquid are heated gradually, may reach the above-mentioned temperature and making temperature of the drainage system dispersion liquid of a polymer particle into the above-mentioned temperature beforehand, while repeating flashing. It is based on lowest T_g when there are two or more T_g (s) of the binding resin generated by the polymerization of a polymerization nature monomer. T_g is a value measured with a differential scanning calorimeter (DSC) here.

[0035]Although the dispersing agent used at the time of a polymerization exists in the drainage system dispersion liquid of a polymer particle, in order to maintain the dispersion stability under decompression stripping treatment, a dispersing agent may be added further. The end of decompression stripping treatment is a time of the remains polymerization nature monomer in a polymer particle becoming a desired quantity. From viewpoints of the bad smell under printing, etc., specifically, the amount of remains polymerization nature monomers in the polymer particle after desiccation sets 80 ppm or less of the amounts of remains polymerization nature monomers in the polymer particle after decompression stripping treatment to 100 ppm or less so that it may be preferably set to 70 ppm or less. Measure the quantity of the above-mentioned remains polymerization nature monomer for every stripping number-of-processing time, and

amount (y of processing time (x) pair residual monomers) is plotted, Index approximate expression $y = a - e^{-bx}$ was obtained from the semilogarithmic graph which makes y logarithm, and the degree Rs (%/hr) of remains polymerization nature monomer undermoderation was computed from the lower type using it.

$$Rs = 100 - (1 - e^{-b})$$

As for the degree Rs of remains polymerization nature monomer undermoderation, it is preferred that it is 10% / more than hr. When this value is small, the removing speed of a remains polymerization nature monomer becomes slow, and efficient processing becomes impossible.

[0036] Although the pressure in an evaporator is determined by the relation between treatment temperature and the steam pressure of carrier fluid (usually water), in this invention, the range of -30 - -90kPa is preferred at gage pressure. By too high a pressure, since polymer drainage system dispersion liquid will be considerably heated to an elevated temperature, the dispersion stability of the polymer particle in the drainage system dispersion liquid in a heat exchanger part falls, and scaling to an aggregate or an evaporator wall increases during processing. By too low a pressure, since a pressure becomes low to the steam pressure of carrier fluid at treatment temperature, vapor-liquid equilibrium shifts at a stretch at the gas side, boil of the volatile constituent of carrier fluid or others begins from the inside of drainage system dispersion liquid in an evaporator, and the stable processing of foaming becoming remarkable etc. becomes difficult.

[0037] In this invention, since the renewal of an interface of the polymer particle in drainage system dispersion liquid and a carrier fluid object is promoted and evaporation of a volatile organic compound is urged, it is a range which does not destabilize the balance of the temperature of a system, or a pressure, and decompression stripping treatment can be carried out, blowing a gas into the liquid phase in an evaporator. The gas in particular to blow is not limited and a steam, dry air, nitrogen, argon, helium, carbon dioxide, etc. are mentioned. It is [among these] preferred that it is nonflammable gas. When blowing the above-mentioned gas, the temperature of the meaning of the prevention from condensation of a polymer particle to a gas has a preferred temperature of 100 ** or less.

[0038] In this invention, after decompression stripping treatment, particles are made to condense if needed, particle diameter is hypertrophied, it ranks second, the usual drying, washing, and a drying process are performed, and the dry particles (toner) of a polymer are obtained. 80 ppm or less of remains polymerization nature monomers of the obtained particles are 70 ppm or less preferably.

[0039] Mobility can obtain preferably the desirable polymerization process toner obtained with the manufacturing method of this invention not less than 55% with not less than 60% of suspension polymerization method which is a spherical toner substantially and was mentioned above. Volume average particle diameter (dv) a spherical toner substantially [this invention] 3-15 micrometers, it is 5-10 micrometers preferably — the ratio (dv/dn) of volume average particle diameter to number average particle diameters (dn) — 1-1.4 — it being 1-1.3 preferably and, The ranges of the value (Sc/Sr) which broke the area (Sc) of the circle of particles which made maximum length the diameter absolutely by the real project area (Sr) of particles are 1-1.3, And it is desirable for the product (AxdnxD) of BET specific surface area (A) [m^2/g], number average particle diameters (d_{pn}) [μm], and true specific gravity (D) to be a thing of the range of 5-10. 100,000 poise or less of melt viscosity [0.1-100,000 poise of] in 120 ** of especially desirable polymerization process toner is 10,000-80,000 poise more preferably. What is necessary is just to measure measurement of viscosity using a flow tester. According to the toner with such melt viscosity, high definition is realized also by printing at a high speed.

[0040] The polymer particle (capsule toner) of core shell structure which has a shell layer which consists of a polymer with a glass transition temperature higher than the glass transition temperature of the polymer which constitutes a core layer and the core layer which covers this is preferred in respect of preservability. The electrostatic property of particles, mobility, preservation stability, etc. can be adjusted by giving the polymerization process toner of this invention to an externally adding process furthermore, adhering and making an additive agent

(henceforth an external additive) lay underground on the surface of a polymer particle (particle toner). as an external additive — an inorganic particle and organic resin particles — a silica particle, a titanium oxide particle, and the silica particle by which hydrophobing processing was carried out especially preferably are mentioned preferably. What is necessary is to teach an external additive and particle toner to mixers, such as a Henschel mixer, and just to usually agitate them, in order to make an external additive adhere to said particle toner.

[0041]

[Example]The manufacturing method of this invention is explained still in detail, while an example is shown, but this invention is not limited only to the following examples. A part and % are weight references as long as there is no notice especially.

[0042]The valuation method performed in this example is as follows.

(Oil-level fizz) The following standard estimated from the visual audit observation inside the evaporator under stripping treatment.

O : the stable processing state to which stagnation of a bubble is hardly seen on the oil level of dispersion liquid, or some foaming layer remains for forming.

** : The unstable processing state currently changed in the range to which stagnation of a bubble is always seen on the oil level of dispersion liquid, and a bubble tip does not reach the exhaust nozzle of the evaporator upper part.

x : The state in which a bubble grows until a bubble tip reaches the exhaust nozzle of the evaporator upper part, the inside of a system is unstable, and continuous processing is impossible.

[0043](Particle diameter) The ratio (dv/dp) with the volume average particle diameter (dv) of a polymer particle (particle toner) and particle size distribution, i.e., volume average particle diameter, and mean particle diameter (dp) measured the multi-sizer (made by Beckman Coulter). Measurement by this multi-sizer was performed on diameter:of aperture100micrometer, the medium:iso ton II, 10% of concentration, and measurement-particles number:100000 piece conditions.

[0044](Glass transition temperature) It applies to ASTM D3418-97 correspondingly using a differential scanning calorimeter (the SEIKO electronic-industry company make: SSC5200), 10 mg of toners were weighed precisely, this was put in aluminum bread, and it measured under ordinary temperature normal relative humidity by the heating rate of 10 ** / min between measurement temperature requirement:room temperature -150 **, using empty aluminum bread as a reference.

[0045](Quantity of a remains polymerization nature monomer) Gas chromatography, it measured by the following method by the following condition.

Column: TC-WAX, 0.25 mm x 30 m

column temperature: — 80 ** injection temperature: — 200 ** FID detection side temperature: —

— 200 ** [0046]After weighing precisely the toner 3g after the polymer particle before the desiccation after dehydrating treatment which carried out humidity, or desiccation to a 1-mg unit, adding 27 g of n,n-dimethylformamide and stirring for 15 minutes, it settled, after adding the methanol 13g and stirring for 10 more minutes, and insoluble matter was settled. Then, supernatant liquid 2mul was poured into the gas chromatograph, and remains of the polymerization nature monomer were checked. The standard sample for fixed quantity was used as the n,n-dimethylformamide / methanol solution of each monomer. The amount of remains polymerization nature monomers in the polymer particle before after-drying desiccation was computed as a ratio to the pure solid content in the sample which carried out humidity. At the same time as pure solid content isolates preparatively the polymer particle which carried out humidity for the ** above-mentioned sample tuning, weighing 1 g precisely to a 1-mg unit — ** — weighing precisely the solid content weight which obtained this by heating it for 30 minutes about 200 ** with the infrared lamp, and computing a pure solid content rate from the weight differences before and behind ** desiccation — ** — the polymer particle weight which was used for the amount measurement of remains polymerization nature monomers and which carried out humidity was multiplied by this rate, and it was searched for. The amount of remains polymerization nature monomers in the particle toner after desiccation was computed as a ratio

to the toner weight concerned.

[0047](Calculating method of the degree Rs of remains polymerization nature monomer undermoderation) the quantity of the above-mentioned remains polymerization nature monomer -- stripping treatment -- measuring for every hour -- processing time (x) -- the amount of opposite residual monomers (y) was plotted. As a result, the linear relation was obtained by x and y by considering it as the semilogarithmic graph which makes y logarithm. Index approximate expression $y=a-e^{-bx}$ was obtained based on this plot, and the degree Rs (%/hr) of remains polymerization nature monomer undermoderation was computed from the lower type.

$$Rs=100-(1-e^{-b})$$

[0048](Evaluation of a bad smell) In the above-mentioned image evaluation, organoleptics were done by five healthy persons and the following standards estimated the bad smell of the monomer near a print paper exit.

O : -- **: in which those who sense the bad smell of a monomer are not -- x: in which 1-2 persons who sense the bad smell of a monomer are -- there are three or more persons who sense the bad smell of a monomer [0049](Example 1) The polymerization nature monomer for cores which consists of 80.5 copies of styrene, and 19.5 copies of n-butyl acrylate (Tg of the copolymer produced by carrying out copolymerization of the monomer of these = 55 **), a polymethacrylic-acid-ester macro monomer (the Toagosei chemical industry company make.) A trade name "AA6", Tg = 94 ** 0.3 copy, 0.5 copy of divinylbenzene, 1.2 copies of t-dodecyl mercaptans, and carbon black (the Mitsubishi Chemical make.) Trade name "#25B" Seven copies, one copy of charge controlling agent (the Hodogaya chemicals company make, trade name "SUPIRON black TRH"), Wet milling was performed for two copies of release agents (the Fischer Tropsch wax, made in Southall, trade names "paraph lint H1", endothermic-peak temperature: 100 **) using the media type wet grinding mill, and the polymerization nature monomer composition A for cores was obtained.

[0050]On the other hand, the solution which dissolved 6.2 copies of sodium hydroxide (hydroxylation alkaline metal) in 50 copies of ion exchange water is gradually added under stirring in the solution which dissolved 10.2 copies of magnesium chlorides (water-soluble polyvalent metallic salt) in 250 copies of ion exchange water, The magnesium hydroxide colloid (metal hydroxide colloid of difficulty water solubility) dispersion liquid A were prepared. When the particle size distribution of the generated above-mentioned colloid was measured with the micro track particle-size-distribution measuring instrument (made by Nikkiso Co., Ltd.), as for particle diameter, D50 (50% accumulated of number particle size distribution) was 0.35 micrometer, and D90 (90% accumulated of number particle size distribution) was 0.84 micrometer. In measurement by this micro track particle-size-distribution measuring instrument, it carried out on condition of medium = ion exchange water for measurement-range = 0.12-704micrometer, and measuring time = 30 seconds.

[0051]On the other hand, three copies of methyl methacrylate (Tg = 105 **) and 100 copies of water were micro-disperse-ization-processed with the ultrasonic emulsification machine, and the water dispersion A of the polymerization nature monomer for shell was obtained. D90 was 1.6 micrometers, when the particle diameter of the drop of the polymerization nature monomer for shell was applied by 3% of concentration into 1% hexametaphosphoric acid sodium solution and measured the obtained drop with the micro track particle-size-distribution measuring instrument.

[0052]The polymerization nature monomer composition A for cores is fed into the magnesium hydroxide colloidal dispersion liquid A obtained by the above, It stirred until the drop was stabilized, and after 6 copies of polymerization initiator:t-butylperoxy2-ethylhexanoate (Nippon Oil & Fats Co., Ltd. make, trade name "par butyl O") addition and EBARAMAIRUDA were used there, quantity shearing stirring during 30 minutes was carried out at the number of rotations of 15,000 rpm, and the drop of the monomeric mixture was corned. The water dispersion of this corned monomeric mixture is put into the reactor equipped with stirring wings, After it makes a polymerization reaction start at 85 ** and polymerization conversion reaches to about 100%, 0.3 copy of water-soluble initiator (the Wako Pure Chem make, trade name "VA-086" =2,2'-azobis

(2-methyl- N -(2-hydroxy ethyl)- propionamide)) was dissolved in the water dispersion A of said polymerization nature monomer for shell, and it was put into the reactor. After continuing a polymerization for 4 hours, the reaction was suspended and the water dispersion of the polymer particle was obtained.

[0053]The water dispersion of the polymer obtained by the above was supplied to the evaporator with an agitator, and it heated to 70 ** with the plate form external heat exchange mechanism, circulating through dispersion liquid in stirring and a system. Then, while making the inside of an evaporator decompression to -62kPa with gage pressure and also carrying out heat supply from a heat exchanger, from the evaporator pars basilaris ossis occipitalis, decompression steam was supplied to the liquid phase, solution temperature was 76 **, and stripping treatment was started. Heat supply from [from a processing start] the heat exchanger and decompression steam by 3 hours was made into 36 kcal/hr per polymer dry weight of 1 kg, the quantity of the heat supply of 5 hours of after that was increased to 55 kcal/hr, and stripping treatment was continued for a total of 8 hours. During processing, the volatile organic compound and carrier fluid object (water) of quantity corresponding to heat supply were evaporated, and it discharged out of the system. After the end, heat supply was suspended, decompression was solved, and dispersion liquid were cooled to 25 **. It sampled for every hour between this stripping treatment, and the amount of remains polymerization nature monomers was measured. The scale buildup to the inside of a heat exchanger into the amount increase of aggregates in the polymer dispersion liquid after decompression stripping and an evaporator was not accepted.

[0054]Agitating the water dispersion of the core shell type polymer particle obtained by the above, sulfuric acid washed (for 25 ** and 10 minutes), and pH of the system was made or less into 4.5. This water dispersion was filtered, and the continuous system belt filter (the Sumitomo Heavy Industries, Ltd. make, trade name "eagle filter") was used, it dried and washed, and filtering separation of the solid content was carried out. Then, it dried at 45 ** with the dryer for 10 hours, and the core shell type polymer particle was obtained. Before drying with a dryer, the amount of remains polymerization nature monomers in a next polymer particle was measured.

[0055]To 100 copies of polymer particles obtained by the above, 0.8 copy of silica (the product made by Japanese Aerosil, a trade name "RX200") with a mean particle diameter of 14 nm which carried out hydrophobing processing was added, and it mixed to them using the Henschel mixer, and was considered as the toner for electro photography. The obtained toner was evaluated. A measurement result and an evaluation result are shown in Table 1.

[0056]

[Table 1]

【表 1】

	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
(処理条件)						
タンク内液温 (°C)	76	76	76	76	76	76
加熱後液温 (°C)	80	80	78	78	76	78
タンク圧力 (kPa)	-62	-62	-62	-62	-62	-62
供給熱量① (kcal/hr·kg)	36	36	29	29	55	29
処理時間① (hr)	3	3	3	2	中断	12
供給熱量② (kcal/hr·kg)	55	43	36	36	—	—
処理時間② (hr)	5	7	8	10	—	—
(処理状況)						
液面発泡性	○	○	○	○	×	○
残留重合性単量体低減速度 (%/hr)	27	18	17	16	—	8
(トナー性状)						
D _v (μm)	7.5	7.4	7.5	7.5	7.6	7.5
D _v /D _p	1.30	1.30	1.31	1.30	1.33	1.31
T _g (°C)	55	55	55	55	55	54
乾燥後の残留重合性単量体量 (ppm)	45	45	64	55	250	125
定着時の臭気	○	○	○	○	×	×

[0057](Examples 2-4) The toner for electro photography was manufactured like Example 1

except having changed control of the quantity of heat to supply, as shown in Table 1.

(Comparative example 1) Stripping treatment of only decompression steam supply was carried out without the circulation from plate heat exchangers. Except having made heat supply at the time of a start into 55 kcal/hr per polymer dry weight of 1 kg, although it tried to perform stripping treatment like Example 1, Since oil-level foaming could be intense and was not able to operate, heat supply was suspended, decompression was solved, stripping treatment was stopped, and dispersion liquid were cooled to 25 **. The scale buildup to the inside of a heat exchanger into an increase and evaporator of the aggregate under decompression stripping was seen. Then, the toner for electro photography was manufactured like Example 1.

(Comparative example 2) The toner for electro photography was manufactured like Example 1 except having changed the quantity of heat to supply, as shown in Table 1.

[0058]The result of Table 1 shows the following things. According to the method of this invention, it can carry out with removal efficiency high without the problem of oil-level foaming of stripping treatment **, and the toner which does not have a bad smell at the time of fixing that there are few remains polymerization nature monomers can be easily obtained as shown in Examples 1-4. On the other hand, since foaming under stripping treatment was intense, continuous processing became difficult, the comparative example 1 of removal of the remains polymerization nature monomer was insufficient as a result, and only the toner in which a problem is in the bad smell at the time of fixing was obtained by it. Although there was no problem of foaming, since there was little heat supply, the comparative example 2 of removal of the remains polymerization nature monomer was insufficient, and only the toner in which a problem is in the bad smell at the time of fixing was obtained by it.

[0059]

[Effect of the Invention]By using the toner for electro photography obtained with the manufacturing method of this invention, continuation high-speed printing in a state with little influence of the environment on a bad smell etc. is realized.

[Translation done.]